

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 537.9

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ
на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Влияние химического давления на сверхпроводящие свойства селенида железа
(Заключительный)

Зав. кафедрой

(подпись, дата)

Н.В. Баранов

Научный руководитель

(подпись, дата)

А.Н. Титов

Исполнитель

(подпись, дата)

А.И. Меренцов

Екатеринбург 2013

Реферат

1. Меренцов Александр Ильич (Merentsov Alexander)
2. Объектами исследования являются новые сверхпроводящие материалы на основе селенида железа. Цель работы – исследование влияния химического давления на величину критической температуры в халькогенидах железа и получение среди исследуемых соединений соединения с максимальной критической температурой. В процессе работы проведён синтез двух систем материалов: $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) без избытка железа и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-x}\text{S}_{x-z}\text{Te}_z$, где $0 \leq z \leq x$, $0 \leq x \leq 1$. Определены оптимальные условия синтеза, при которых содержание второй несверхпроводящей фазы в исследуемых материалах предельно мало. Обнаружено, что в системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ переход быстро подавляется с ростом концентрации серы, а проводимость материалов становится преимущественно полупроводниковой. Увеличение концентрации серы в диапазоне $0 \leq x \leq 0.2$ приводит к незначительному росту критической температуры. В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ имеет место немонотонная зависимость температуры перехода от концентрации серы – резкое падение критической температуры при небольшом содержании серы и увеличение критической температуры с дальнейшим повышением содержания серы. В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ увеличение содержания серы приводит к увеличению температуры перехода на 5 K ($x = 0.1$) (по сравнению с $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$) с дальнейшим постепенным снижением её до 12 K ($x = 0.4$). В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ наблюдается увеличение объёма элементарной ячейки с ростом содержания серы и, вместе с этим, монотонное уменьшение критической температуры. Степень внедрения – материалы пока не внедряются в производство, тем не менее, существует возможность изготовления проводов с внутренней частью из керамики на основе FeSe. Предположение о развитии – исследование сосуществования антиферромагнитного упорядочения и сверхпроводимости в одном материале при разных температурах.

The objects under research are new superconducting materials based on the iron selenide. The main goal is to investigate the effect of chemical pressure on the critical temperature value and to create the compound with the maximal critical temperature. During the work two systems of the materials were synthesized: $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) without iron excess and $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-x}\text{S}_{x-z}\text{Te}_z$ with $0 \leq z \leq x$ and $0 \leq x \leq 1$. The optimal synthesis conditions are determined when the content of the second non-superconducting phase is as little as possible. It was found that in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ system the transition is quickly suppressed while sulfur content increases and the materials trend to be semiconductors. The sulfur content increase in $0 \leq x \leq 0.2$ range leads to the insignificant increase of the critical temperature. In $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ system non-monotonic critical temperature versus sulfur concentration dependence takes place: rapidly decrease of the critical temperature with low sulfur content and critical temperature increase with further increase of sulfur content. In $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ system the increase of sulfur content to $x = 0.1$ leads to the 5K increase of T_c (according to $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$) and the slowly decreases to the value of 12 K at $x = 0.4$. In $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ system the increase of the unit cell volume is observed while the sulfur content increases; it correlates well with the decrease of the critical temperature. Application extent: the materials aren't applied to the production yet; nevertheless there is an opportunity to produce the wires with ceramic core based on the FeSe. The development assumption: the investigation of coexistence of antiferromagnetism and superconductivity in the same material at different temperatures.

3. Селенид железа, халькогениды железа, сверхпроводимость, антиферромагнетизм, кристаллическая структура, проводимость

Iron selenide, iron chalcogenides, superconductivity, antiferromagnetism, crystal structure, conductivity

4. Влияние химического давления на сверхпроводящие свойства селенида железа (The effect of chemical pressure on the iron selenide superconductivity)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.1 Синтез и кристаллическая структура.	5
1.2 Измерение электрических свойств	9
1.3 Измерение магнитных свойств	14
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	16
Список использованных источников.....	17

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к классу высокотемпературных сверхпроводников, содержащих железо, возник с открытием сверхпроводимости в оксипниктидах железа [1], слоистых соединениях, аналогичных по структуре к ВТСП купратам. В последствие оказалось, что переход в СП-состояние присутствует также у более простых по структуре соединений – халькогенидах железа [2]. Несмотря на то, что формально эти материалы принадлежат к высокотемпературным сверхпроводникам, максимальная критическая температура T_c в них не столь велика по сравнению с ВТСП купратами и составляет 30.1 К в материале $K_{0.8}Fe_2Se_2$ [3]. «Чистый» же FeSe демонстрирует температуру перехода около 9 К [1,4]. На величину T_c сильное влияние оказывают несколько факторов. Во-первых, это стехиометрия, т.е. отклонение состава от 1:1. Во-вторых, температура перехода значительно повышается при приложении внешнего гидростатического давления. К примеру, при приложении давления в соединении $Fe_{1.02}Se$ возникает сверхпроводящая фаза высокого давления с максимальной температурой перехода 30 К при давлении 1.8 ГПа [5]. Естественным аналогом механического давления является химическое давление, которое можно определить как изменение (увеличение или уменьшение) параметров элементарной ячейки химического соединения при изменении ионного радиуса одного из компонентов без изменения типа химической связи. В исследуемых в настоящей работе материалах химическое давление может появиться при замещении селена двумя другими халькогенами – серой и теллуром. При замещении селена на теллур (халькоген с большим ионным радиусом) давление должно быть отрицательным, поскольку должно приводить к увеличению параметров элементарной ячейки. Замещение селена на серу (халькоген с меньшим ионным радиусом) должно приводить к уменьшению параметров элементарной ячейки, а значит и к положительному химическому давлению. К настоящему моменту в литературе исследовано замещение селена на теллур в широкой области концентраций теллура (см., например, [6-8]), а также замещение селена серой всего при двух концентрациях серы и при сильном избытке железа [9]. Целью настоящих исследований было определение влияния замещения селена серой в стехиометричных соединениях (отношение содержания железо/халькоген = 1/1) в широкой области концентраций серы, а также исследование влияния одновременного присутствия трёх халькогенов (сера, селен, теллур) на электрические свойства халькогенидов железа.

Таким образом, в НИР проводится исследование влияния замещения селена на серу на сверхпроводящие свойства материалов при стехиометрии железо/халькоген = 1/1, а также влияния на сверхпроводящие свойства материалов одновременного присутствия в соединении трёх халькогенов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть работы состоит в определении оптимальной методики синтеза сверхпроводящих соединений $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-x}\text{S}_{x-z}\text{Te}_z$ ($0 \leq z \leq x$, $0 \leq x \leq 1$), определении критической температуры путём измерения температурных зависимостей электросопротивления, а также изучения зависимости сверхпроводящих свойств материалов от соотношения содержания халькогенов. Поскольку халькогениды железа являются объектами интенсивного исследования последние пять лет, есть возможность сравнить (по крайней мере, для некоторых граничных соединений) результаты наших исследований с литературными данными. Так как система с одновременным присутствием трёх халькогенов исследуется впервые, интересно влияние содержания каждого из трёх халькогенов на сверхпроводящие свойства материалов.

1.1 Синтез и кристаллическая структура.

Синтез материалов выполнялся высокотемпературным ампульным методом из элементов. В качестве исходных материалов служили: карбонильное железо марки 13-2 (ОСЧ, чистота 99.98 %), теллур, полученный перегонкой (чистота 99.99 %), гранулированный селен марки 17-4 (ОСЧ, чистота 99.992 %), сера элементарная марки 16-5 (ОСЧ, чистота 99.999 %). Для высокотемпературного синтеза и гомогенизационных отжигов использовалась муфельная печь SNOL 30/1100 с программируемым терморегулятором. Фазовый анализ выполнялся методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 Advance на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН. Съёмка проводилась в интервале углов $8 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ с шагом по углу $0,02^\circ$ и выдержкой 1-3 с. Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Материалы системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ синтезированы в два этапа. На первом этапе получены материалы в интервале концентраций $0.1 \leq x \leq 0.5$ с шагом по концентрации $x = 0.1$. Синтез проходил в две стадии: непосредственно синтез из элементов и гомогенизационный отжиг. Синтез из элементов проходил в течение 165 часов при температуре 760°C . На второй стадии образцы перетирались в агатовой ступке, прессовались в таблетки и спекались при температуре 840°C в течение 236 часов для достижения однородности. Столь высокие температуры и большие времена были выбраны для того, чтобы получить по возможности однофазные образцы. На втором этапе синтезированы материалы в интервале концентраций $0.6 \leq x \leq 0.9$ также с шагом по концентрации $x = 0.1$. На первой стадии синтез проводился по многоступенчатой программе: выдержка при 400°C в течение 12 часов, нагрев до 500°C , выдержка при 500°C в течение 6 часов, нагрев до 600°C , выдержка при 600°C в течение 6 часов, нагрев до 700°C , выдержка при 700°C в течение 24 часов, охлаждение до комнаты в течение 8 часов. Длительная выдержка при 400°C проводилась для стабилизации

сверхпроводящей фазы. На второй стадии гомогенизационный отжиг проводился при 700 °С в течение 120 часов с последующим охлаждением до комнаты в течение 6 часов.

Несмотря на различие методик синтеза, во всей области концентраций серы/селена получены двухфазные материалы. В образцах с $x \leq 0.5$ основной фазой является тетрагональная фаза на основе FeSe (сверхпроводящая), второй фазой является гексагональная фаза на основе FeSe (несверхпроводящая). В области концентраций $x > 0.5$ тетрагональная фаза исчезает и остается только гексагональная фаза NiAs-типа на основе FeS. Рентгенограммы соединений системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ представлены на рисунке 1. Хорошо видно исчезновение пиков тетрагональной фазы при достижении концентрации $x = 0.6$. Концентрационная зависимость параметров тетрагональной (при $x \leq 0.5$) и гексагональной (при $x > 0.5$) элементарной ячейки приведена на рисунке 2. Увеличение содержания серы приводит к одновременному уменьшению параметров a и c , что говорит об уменьшении объёма элементарной ячейки и, следовательно, о положительном химическом давлении в материале. Изменение критической температуры с ростом концентрации серы приведено ниже в разделе 2.

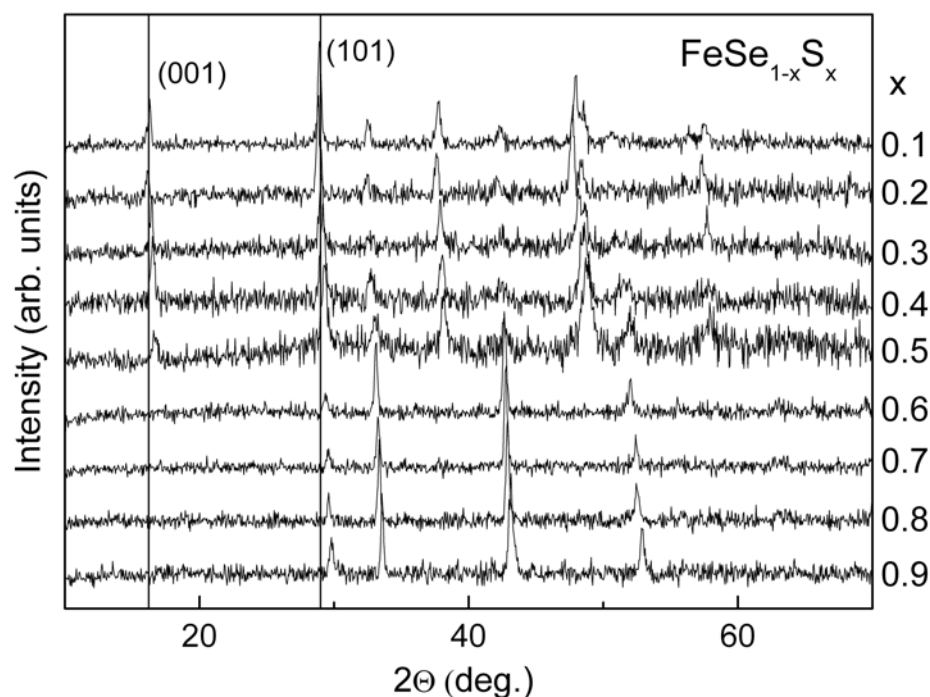


Рисунок 1 Рентгенограммы соединений системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Излучение $\text{CuK}\alpha$, время экспозиции на точку 1 с. Вертикальными линиями отмечено изменение положения пиков (001) и (101) тетрагональной (сверхпроводящей) фазы. Начиная с состава с $x = 0.3$ тетрагональная фаза перестаёт быть основной, и сверхпроводимость исчезает (см. раздел 2)

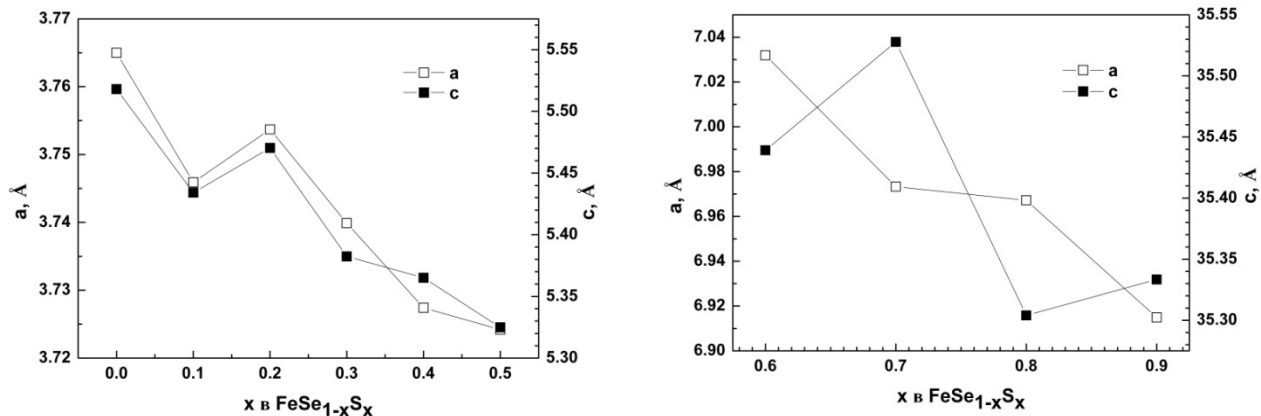


Рисунок 2 Зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации S в системе FeSe_{1-x}S_x. Слева – параметры элементарной ячейки тетрагональной структуры (при x ≤ 0.5); справа – параметры гексагональной структуры на основе FeS (x > 0.5)

Для материалов систем Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5-x}S_x, Fe_{1.02}Se_{0.6}Te_{0.4-x}S_x и Fe_{1.02}Te_{0.5}Se_{0.5-x}S_x было испробовано три методики синтеза.

1. Чистые элементы смешивались в нужных пропорциях и спекались в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление воздуха не более 10⁻⁴ торр) при температуре 700 °С в течение недели. Далее следовало два гомогенизационных отжига: полученная шихта перетиралась в агатовой ступке, прессовалась в таблетки и отжигалась в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 700 °С в течение недели.
2. Чистые элементы смешивались в нужных пропорциях и сразу перетирались в порошок. Порошок из чистых элементов прессовался в таблетки, таблетки спекались в вакуумированных кварцевых ампулах по ступенчатой программе: 400 °С в течение 24 часов, нагрев до 600 °С, 600 °С в течение 24 часов, нагрев до 700 °С, 700 °С в течение 48 часов, охлаждение за 8 часов. На высокотемпературной стадии (при 700 °С) ампулы, не доставаясь из печи, встряхивались для достижения большей гомогенности соединений. Далее два гомогенизационных отжига: первый по программе: 400 °С в течение 48 часов, нагрев до 700 °С, 700 °С в течение 72 часов; второй по программе: 400 °С в течение 48 часов, охлаждение до комнатной температуры в течение 24 часов.
3. Чистые элементы смешивались в нужных пропорциях и спекались в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление воздуха не более 10⁻⁴ торр) при температуре 700 °С в течение 24 часов. Первый гомогенизационный отжиг по программе: 500 °С в течение 10 часов, 700 °С в течение 38 часов, охлаждение до комнаты за 8 часов. Второй гомогенизационный отжиг проводился в течение 120 часов при температуре 700 °С.

Ни одна из трёх методик не позволила получить однофазные образцы: во всех образцах содержалось как минимум две фазы (тетрагональная и гексагональная); в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$, синтезированной по методике 2, содержалось три фазы: две тетрагональные с одинаковой пространственной группой $P 4/nmm$, но различными параметрами (см. рисунок 3) и гексагональная на основе Fe_7Se_8 . Наиболее удачной получилась серия образцов системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$, синтезированных по методике 3: содержание второй (гексагональной) фазы во всех образцах не превышает 34 %, что, в случае исследуемых систем, является хорошим показателем. Концентрационная зависимость (в зависимости от содержания серы) параметров элементарной ячейки в системах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ приведена на рисунке 3. Для системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ сверхпроводящей является фаза, обозначенная на рисунке как FeSe tetr. Немонотонная зависимость параметров для системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ может быть обусловлена тем, что данная система синтезирована одновременно по методикам 1 и 2.

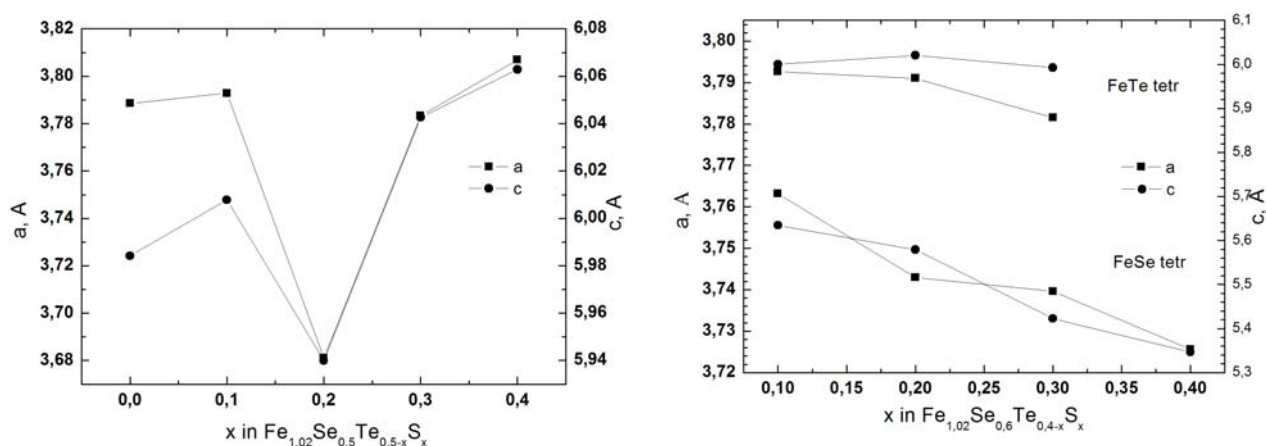


Рисунок 3 Зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации S в системах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ (слева) и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ (справа)

На основании полученной концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ делать какие бы то ни было выводы сложно – для внесения ясности необходимо синтезировать все соединения системы по одной методике. В случае с системой $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ замещение теллура серой приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что предсказуемо, поскольку ионный радиус теллура значительно превышает ионный радиус серы.

Наименее предсказуемым оказалось поведение параметров элементарной ячейки в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$. Ожидалось, что как и в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ будет происходить всестороннее сжатие кристаллической решётки. Тем не менее, наблюдается расширение решётки при увеличении концентрации серы (рисунок 4). Объяснением такому поведению может служить изменение степени ионности химической связи железо-халькоген при изменении концентрации серы: увеличение содержания серы и одновременное

уменьшение содержания селена приводит к увеличению степени ионности и одновременно к ослаблению химической связи железо-халькоген, что, в свою очередь, приводит к расширению кристаллической решётки.

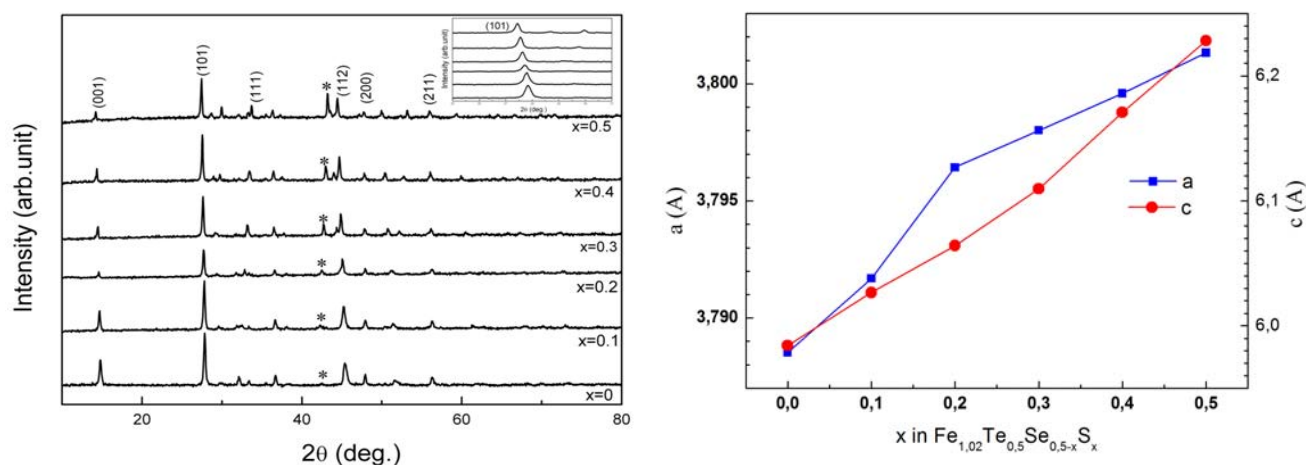


Рисунок 4 Слева – дифрактограммы системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$; на врезке показано смещение пика (101) тетрагональной сверхпроводящей фазы при увеличении содержания серы; звёздочкой отмечен наиболее интенсивный рефлекс гексагональной фазы. Справа – концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки

1.2 Измерение электрических свойств

Измерение электрического сопротивления соединений системы Ti_xCrSe_2 проводилось стандартным четырёхзондовым методом на поликристаллических образцах в форме прямоугольного параллелепипеда. Длина образцов не превышала 6 мм, площадь поперечного сечения в направлении протекания тока составляла порядка 4 мм^2 . Контакты на поверхность образца наносились с помощью серебряной проводящей пасты. Измерения проводились на постоянном токе, величина тока не превышала 70 мА. В низкотемпературной области ($T < 20 \text{ K}$) величина тока постепенно уменьшалась до 20 мА для уменьшения нагрева образца и увеличения скорости охлаждения. Температурный интервал измерений составлял 8 – 300 К. Для получения низких температур использовался криостат замкнутого цикла. Измерения проводились на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН.

В системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ предельной концентрацией (при выбранном шаге синтеза) серы, при которой ещё наблюдается сверхпроводящий переход, является $x = 0.2$. Положительное химическое давление приводит к незначительному (порядка 1 К) увеличению критической температуры (см. рисунок 5), однако дальнейшее увеличение содержания серы приводит к полному подавлению перехода, а вид температурных зависимостей сопротивления становится полупроводниковым (рисунок 6).

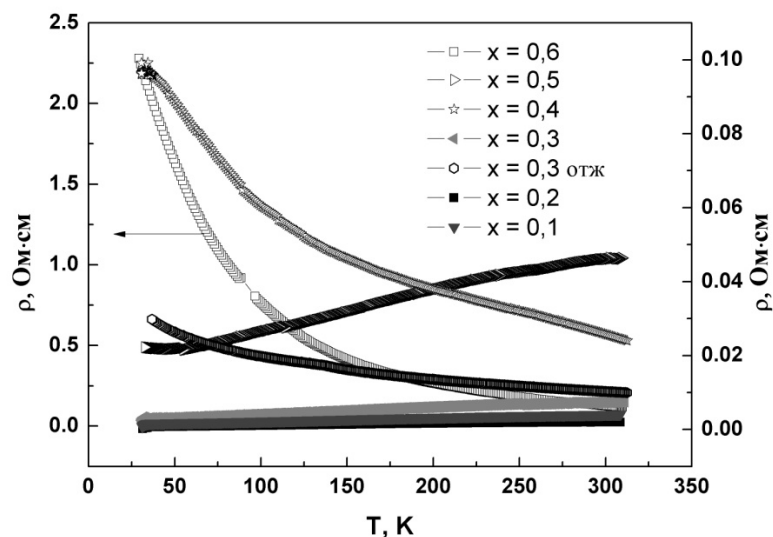


Рисунок 5 Температурная зависимость электросопротивления системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$

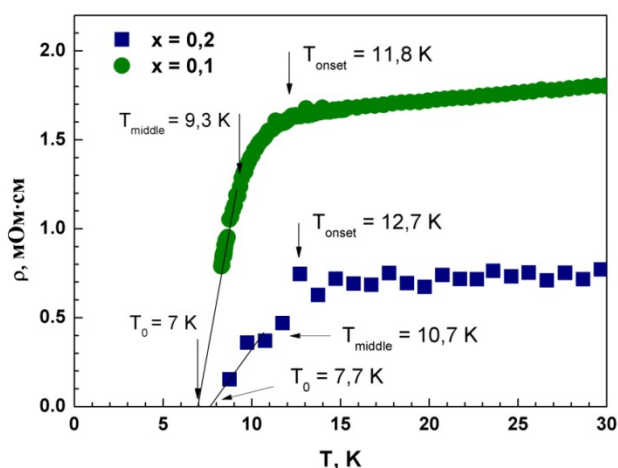


Рисунок 6 Низкотемпературная область температурной зависимости электросопротивления системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Стрелками отмечены температуры начала (T_{onset}), середины (T_{middle}) и окончания (T_0) СП перехода

Таким образом, сера сама по себе повышает критическую температуру незначительно (примерно на 3 K по сравнению с FeSe , где критическая температура составляет 9 K), а при содержании её больше $x = 0.3$ основной фазой становится несверхпроводящая гексагональная. В конце концов, расстояния между соседними слоями FeSe уменьшаются настолько, что кристаллическая структура становится типа NiAs – материал становится полупроводником.

На рисунке 7 показана низкотемпературная область температурных зависимостей сопротивления системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ для $x = 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 . Хорошо видно, что увеличение концентрации серы приводит к уменьшению сопротивления в нормальном состоянии (выше T_c) и небольшому повышению критической температуры вплоть до состава с $x = 0.3$. Дальнейшее увеличение концентрации серы приводит к резкому увеличению

сопротивления в нормальном состоянии и к уменьшению T_c . Максимальная температура перехода в этой системе достигается в соединении $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.3}$ и составляет: $T_{\text{onset}} = 15$ К, $T_0 = 12.6$ К. Такая зависимость в общих чертах коррелирует с концентрационной зависимостью параметров элементарной ячейки: в области, где наблюдается сжатие решётки, критическая температура повышается; при резком увеличении объёма элементарной ячейки температура начала перехода резко уменьшается, а температура T_0 на используемой экспериментальной установке не достигается.

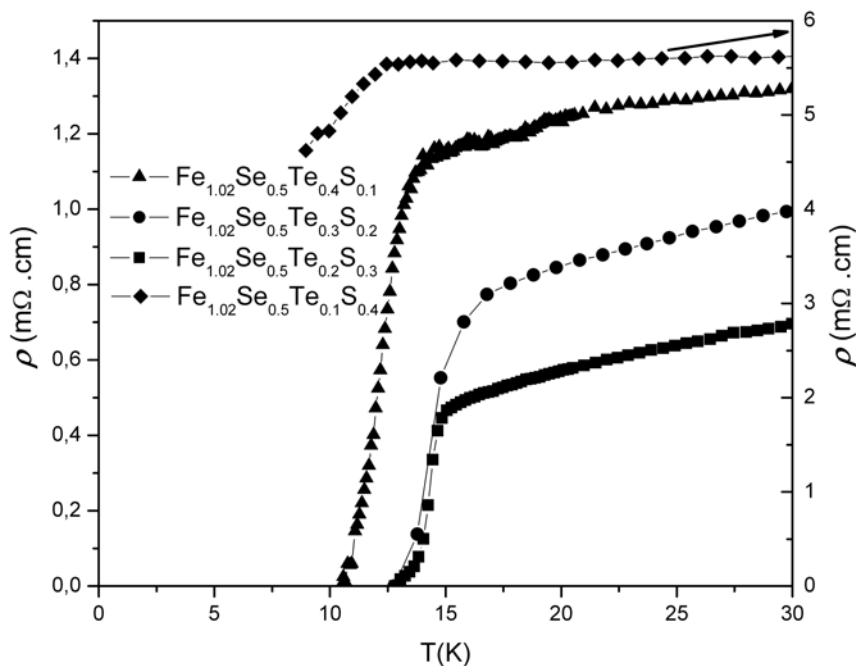


Рисунок 7 Низкотемпературная область температурных зависимостей сопротивления системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$.

В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ имеет место куполообразная зависимость критической температуры от содержания серы. Температурные зависимости сопротивления этой системы вместе с концентрационной зависимостью температуры начала перехода T_{onset} (на врезке) приведены на рисунке 8. В этой системе имеет место положительное химическое давление (см. рисунок 3, справа), однако величина критической температуры убывает с ростом содержания серы выше $x = 0.1$. Таким образом, максимальная температура перехода в этой системе достигается в соединении $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.3}\text{S}_{0.1}$ и составляет: $T_{\text{onset}} = 15.2$ К, $T_0 = 12$ К.

Самым неожиданным оказалось поведение системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$. Здесь мы видим хорошую корреляцию между поведением параметров элементарной ячейки и критической температуры: рост параметров элементарной ячейки (и, следовательно, отрицательное химическое давление) сопровождается практически линейным снижением критической температуры (рисунки 9-10). Линейная зависимость параметров вместе с практически линейной концентрационной зависимостью критической температуры и таким

же ростом нормального сопротивления при увеличении содержания серы говорит о хорошем качестве образцов.

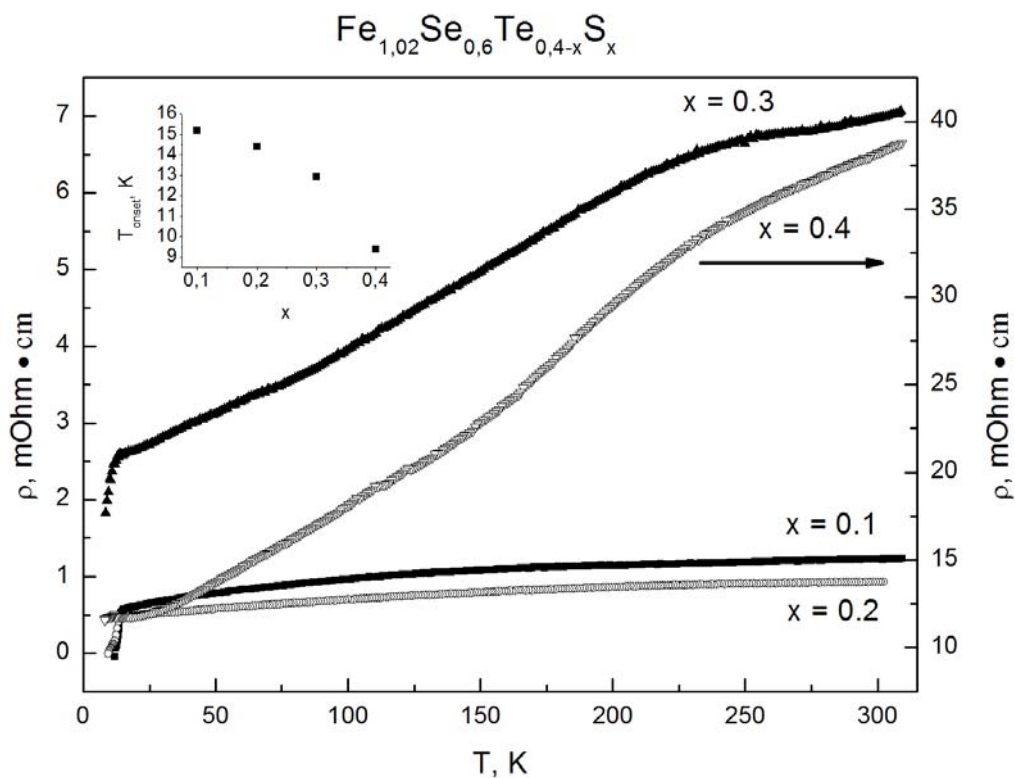


Рисунок 8 Температурные зависимости сопротивления в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$. На врезке: концентрационная зависимость температуры начала перехода T_{onset}

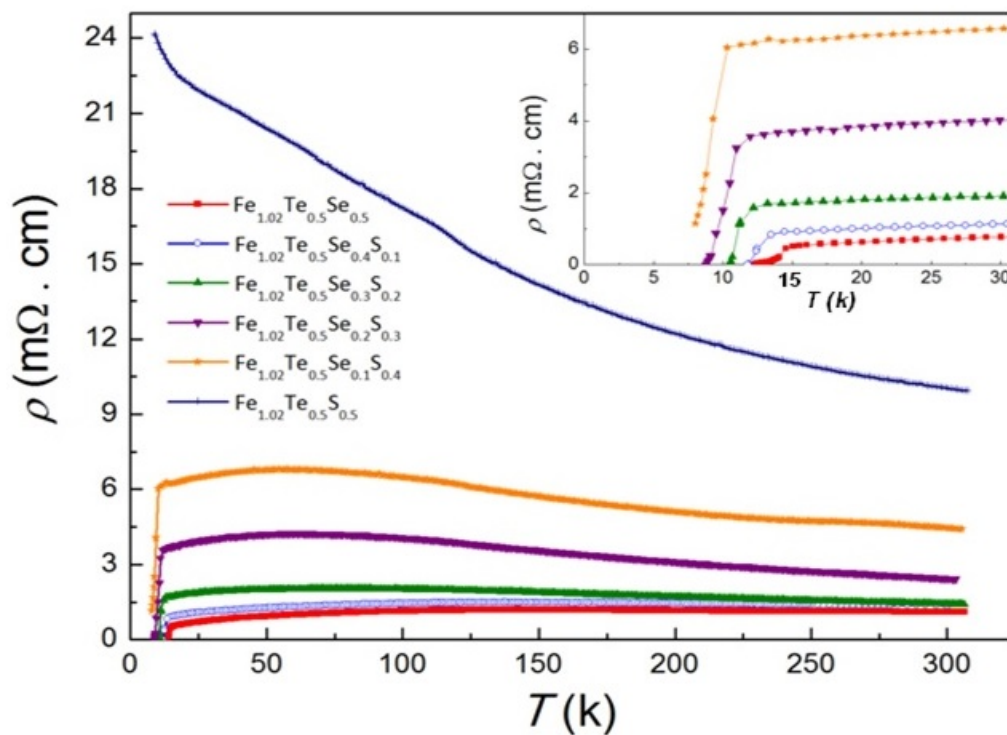


Рисунок 9 Температурные зависимости сопротивления в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$. На врезке: низкотемпературная область

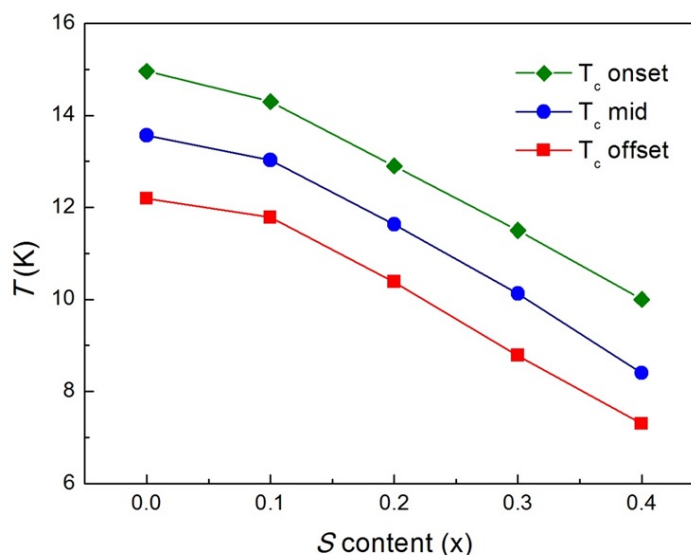


Рисунок 10 Концентрационные зависимости температур: начала перехода T_{onset} , середины перехода T_{middle} и нулевого сопротивления T_{offset} в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$

В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$, таким образом, максимальная температура перехода достигается в соединении $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и составляет: $T_{\text{onset}} = 15$ К, $T_0 = 11$ К, а замещение селена серой приводит лишь к ухудшению сверхпроводящих свойств.

В Таблице 1 сведены соединения всех исследованных систем, в которых сверхпроводящий переход полностью подавляется. Хорошо видно, что при отсутствии теллура в решётке величина критических параметров c значительно меньше, чем в случае присутствия теллура в решётке. Величина критического параметра a также выше в случае присутствия в решётке теллура. Здесь же для сравнения приведены параметры элементарной ячейки стехиометричного тетрагонального FeSe . Видно, что при отсутствии теллура критические параметры меньше, чем параметры сверхпроводящего FeSe . Это означает, что положительное химическое давление выше определённого предела приводит к подавлению перехода (действительно, кристаллическая структура ниже критических значений параметров становится гексагональной типа NiAs). В случае же присутствия в соединении теллура критические параметры существенно выше, чем параметры стехиометричного FeSe . Это, в свою очередь, означает, что есть предел и у отрицательного химического давления. Таким образом, зависимость критической температуры от параметров элементарной ячейки может быть представлена М-образной функцией с двумя локальными максимумами, соответствующим оптимальным (с точки зрения величины критической температуры) значениям сжатия и растяжения кристаллической решётки. Оптимальные составы для всех четырёх исследованных систем сведены в таблице 2. Исходя из обобщения данных в таблице 2, максимальная температура начала перехода T_{onset} во всех синтезированных соединениях составляет 15.2 К ($V > V_{\text{FeSe}}$), максимальная температура нулевого сопротивления T_0 составляет 12.6 К ($V > V_{\text{FeSe}}$). Таким образом, отрицательное химическое давление в целом

более продуктивно влияет на улучшение сверхпроводящих свойств исследуемых материалов по сравнению с положительным химическим давлением.

Таблица 1 Параметры элементарной ячейки соединений, в которых полностью подавляется сверхпроводящий переход

Соединение	a, Å	c, Å
FeSe _{0.7} S _{0.3}	3.740	5.40
Fe _{1.02} Se _{0.6} S _{0.4}	3.730	5.35
Fe _{1.02} Se _{0.5} Te _{0.1} S _{0.4}	3.800	6.60
Fe _{1.02} Te _{0.5} S _{0.5}	3.800	6.20
FeSe	3.765	5.52

Таблица 2 Оптимальные составы (в смысле максимальной критической температуры) в исследуемых системах. Для сравнения приведены параметры бинарного стехиометричного FeSe.

Соединение	T _{onset} , K	T ₀ , K	a, Å	c, Å	V, Å ³
FeSe _{0.8} S _{0.2}	12.7	7.7	3.753	5.49	77.327
Fe _{1.02} Se _{0.5} Te _{0.2} S _{0.3}	15.0	12.6	3.680	5.94	80.442
Fe _{1.02} Se _{0.6} Te _{0.3} S _{0.1}	15.2	12.0	3.746	5.58	78.301
Fe _{1.02} Te _{0.5} Se _{0.5} S ₀	15.0	11.0	3.788	5.98	85.801
FeSe	9.0	7.0	3.765	5.52	78.247

1.3 Измерение магнитных свойств

Изначально измерение магнитных свойств, а именно температурной зависимости магнитной восприимчивости, в задачи исследований не включалось. Однако в материале Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.4}S_{0.1} была обнаружена резистивная аномалия в районе 125 К, которая воспроизводилась при повторных измерениях (см. рисунок 11). Возникло предположение, что эта аномалия может быть связана с антиферромагнитным переходом, который свойственен для теллурида железа и наблюдается при аналогичной температуре [10]. Для подтверждения предположения была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.4}S_{0.1}. Измерения проводились на магнитных весах Фарадея в температурном диапазоне 77 – 320 К, величина магнитного поля не превышала 5 кЭ. Измерения выполнены на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН. На рисунке 11 сведены температурные зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости соединения Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.4}S_{0.1}. Хорошо видна корреляция между двумя представленными зависимостями. Таким образом, аномалия связана с переходом материала в антиферромагнитное состояние при понижении температуры. Более того, в том же соединении наблюдается переход в сверхпроводящее состояние. Таким образом, в одном и том же соединении при разных температурах обнаружено сосуществование антиферромагнетизма и сверхпроводимости. Данный результат можно считать

значительным и требующим дальнейшей проверки и изучения, поскольку до настоящего момента считалось невозможным сосуществование магнитного упорядочения и сверхпроводимости. Пока остаётся открытым вопрос относительно фазы, в которой наблюдается антиферромагнитный переход, поскольку образец изначально двухфазный. Для ответа на этот вопрос необходим синтез соединений вблизи этого состава по методу 3 (наиболее оптимальному) с целью получения материалов с наименьшим возможным содержанием гексагональной фазы, а также с целью наблюдения за антиферромагнитным переходом.

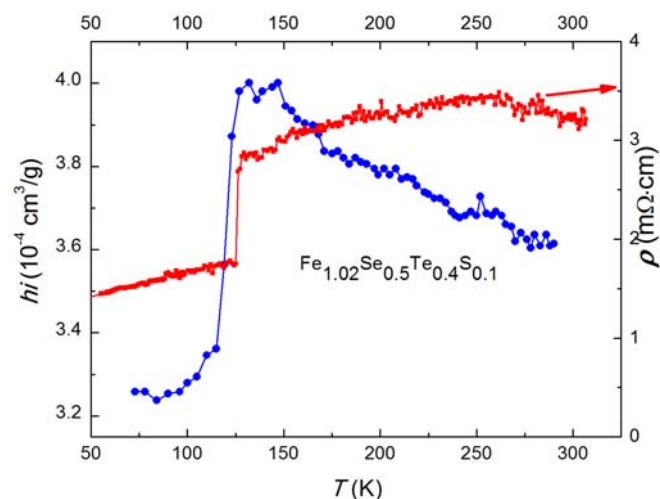


Рисунок 11 Антиферромагнитный переход в материале $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.4}\text{S}_{0.1}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения научно-исследовательской работы синтезированы соединения $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-x}\text{S}_{x-z}\text{Te}_z$ ($0 \leq z \leq x$, $0 \leq x \leq 1$). Проведена рентгеновская аттестация образцов. На основании вышеизложенного можно заключить, что отрицательное химическое давление более благоприятно влияет на сверхпроводящие свойства исследуемых материалов, чем положительное химическое давление. По сравнению со стехиометричным FeSe удаётся повысить температуру начала перехода на 6 К, температуру нулевого сопротивления на 5.6 К. Обнаружено необычное сжатие решётки в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$ при увеличении содержания серы, связываемое с изменением степени ионности химической связи желехо-халькоген. Обнаружено сосуществование магнитного порядка (антиферромагнитного) и сверхпроводимости в одном материале, требующее дальнейшего детального изучения.

Результаты НИР приняты в печать в сборник тезисов 14-й Всероссийской Школы-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14):

1. Меренцов А.И. // «Халькогениды железа – новый виток в истории сверхпроводимости» (лекция)
2. Попова Т.В., Меренцов А.И. // «Исследование сверхпроводящего перехода в системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ » (стендовый)
3. Абухасва А.С., Меренцов А.И., Баранов Н.В. // «Влияние серы на сверхпроводящие свойства материалов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ » (стендовый)

По результатам НИР готовится к публикации статья «The effect of sulfur substitution on superconductivity in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$ » в журнал Physica C

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kamihara, Y. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. J. Hosono // *Journal of American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – p. 3296-3297.
2. Hsu, F. C. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$ / F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, Maw-Kuen Wu // *Proc. National Acad. Sciences U.S.A.*. – 2008. – Vol. 105. – p. 14262-14264.
3. Guo, J. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 < x < 1.0$) / J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 82. – p. 180520: 1-4.
4. McQueen, T. M. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe_{1+d}Se / T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, R. J. Cava // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 79. – p. 014522: 1-7.
5. Tissen, V. G. Effects of pressure-induced phase transitions on superconductivity in single-crystal $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ / V. G. Tissen, E. G. Ponyatovsky, M. V. Nefedova, A. N. Titov, V. V. Fedorenko // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 80. – p. 092507: 1-3.
6. Johnston, David C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides / David C. Johnston // *Advances in Physics*. – 2010. – Vol. 59. – p. 803-1061.
7. Fedorchenko, A. V. Magnetic and superconducting properties of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0, 0.5$ and 1) / A. V. Fedorchenko, G. E. Grechnev, V. A. Desnenko, A. S. Panfilov, S. L. Gnatchenko, V. V. Tsurkan, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, D. A. Chareev, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev // *Low Temp. Phys.* – 2011. – Vol. 37. – p. 83-89.
8. Вешкурова, К. А. Изучение границы существования сверхпроводящей фазы в твёрдых растворах $\text{FeSe} - \text{FeTe}$ / К. А. Вешкурова, А. И. Меренцов, А. С. Волегов // XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11): тез. докл. (Екатеринбург, 15 – 21 ноября 2010). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2010. – с. 65.
9. Ge, Min Sulfur substitution and pressure effect on superconductivity of $\alpha\text{-FeSe}$ / Min Ge, Zhaorong Yang, Li Li, Lina Chen, Li Pi, Zhe Qu, Bosen Wang, Yuping Sun, Yuheng Zhanga // *Physica C: Supercond.* – 2009. – Vol. 469. – p. 297-299.
10. Martinelli, A. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$): Neutron powder diffraction analysis / A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M. R. Cimberle, T. D. Nguyen, M. Affronte, C. Ritter // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 81. – p. 094115: 1-10.